

⑤Int.C1. ⑥日本分類
 D 06 I 48 B 04
 C 09 k 23 A 2
 C 08 k 25(1)A 243

日本国特許庁

⑦特許出願公告

昭47-12553

⑩特許公報

⑪公告 昭和47年(1972)4月18日

発明の数 1

(全8頁)

1

2

⑫螢光増白法

※⑬出願人 日本化薬株式会社

東京都千代田区丸の内1の2の1

⑭特許 昭43-82833

代理人 弁理士 竹田和彦

⑮出願 昭43(1968)11月14日

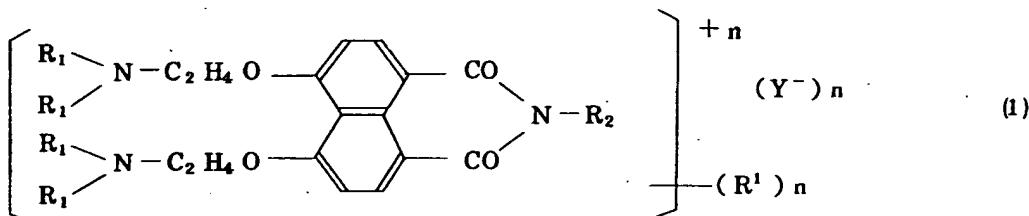
5 発明の詳細な説明

⑯発明者 野口為彦

本発明は次の一般式

東京都世田谷区砧町213
同 松永代作
浦和市東仲町2の20

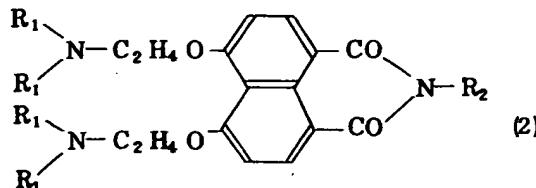
*



(式中 R₁ は C₁ ~ C₄ の低級アルキル基を表わし、2つの R₁ は互いに連絡してアミノ基窒素と共に環を形成していることもある。R₂ はアルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基を表わす。R' は3級アミノ基と結合している水素又は4級化剤の残基を表わし、Y⁻ はアニオンを示す。n は1, 2 または 3 である)

で表わされる新規カチオン型螢光増白剤にて処理することを特徴とする合成繊維特にポリアクリロニトリル系繊維材料の螢光増白法に関するもので 25 ある。

式(1)の化合物は次の一般式



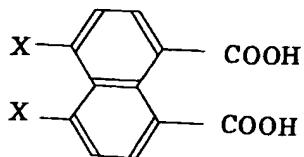
(式中 R₁, R₂ は式(1)におけると同じ意味を表わす)

で表わされる化合物を一般的な4級化剤で処理する

か、あるいはこのようなアミンと塩を形成し得る無機または有機の酸性化合物を付加せしめることによって得ることができる。4級化剤としては沃化メチル、沃化エチル、臭化メチル、臭化エチル、臭化プロピル、臭化ブチル、塩化メチル等のハロゲン化アルキル、塩化ベシジル等のハロゲン化アラルキル、クロル酢酸アミド、クロル酢酸エチルエステル、プロムプロピオニ酸エチルエステル等のα-ハロカルボン酸誘導体あるいはβ-ハロカルボン酸誘導体、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等のジアルキル硫酸、トルエンスルホン酸メチルエステル、トルエンスルホン酸エチルエステルトルエンスルホン酸ブチルエステル、ベンゼンスルホン酸メチルエステル等のアリルスルホン酸アルキルエステル等をその具体例として挙げることができる。

塩類を形成させる酸性化合物としては塩酸、臭化水素酸、沃化水素酸、硫酸、リン酸、過塩素酸、過沃素酸等の無機酸またはベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸、ギ酸、酢酸、モノクロル酢酸、ジクロル酢酸、トリクロル酢酸等の有機酸が挙げられる。

一般式(2)の化合物は次のようにして製造することができる。次の一般式



(3)

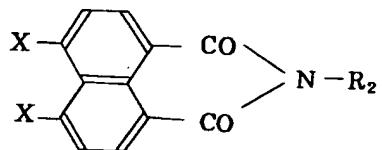
(式中Xは塩素原子又は臭素原子を表わす)

で表わされる4・5-ジハロナフタル酸またはその無水物を一般式



(4)

(式中R₂は式(1)におけると同じ意味を表わす)
で表わされるアミンと縮合して一般式

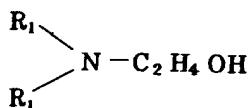


(5)

(式中R₂, Xは式(1)または式(3)におけると同じ意味を表わす)

で表わされる4・5-ジハロナフタルイミドを得る。

次に上記一般式(5)で表わされる化合物を縮合剤の存在下に次の一般式



(6)

(式中R₁は式(1)におけると同じ意味を表わす)
で表わされるアルコールと反応させることにより式(2)の化合物が得られる。

縮合剤としては一般にアルカリ性縮合剤が使用されるが、特に好ましいのは使用されるアルコールのナトリウムアルコラート、カリウムアルコラートのようなアルカリ金属のアルコラートあるいは水酸化カリウム、水酸化ナトリウムのようなアルカリ金属の水酸化物である。

一般式(5)の化合物の製造に使用される一般式(4)の化合物としては、メチルアミン、エチルアミン、n-ブロピルアミン、i-ブロピルアミン、n-

ブチルアミン、i-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン等のアルキルアミン、 α -ジメチルアミノプロピルアミン、 α -ジエチルアミノプロピルアミン、 α -ビペリジノプロピルアミン、 β -ジメチルアミノエチルアミン、 β -ジエチルアミノエチルアミン、 β -モルホリノエチルアミン、 γ -モルホリノプロピルアミン等のジ置換アミノアルキルアミン、シクロヘキシルアミンのようなシクロアルキルアミンをその具体例として挙げることができる。

一般式(6)のアルコールとしては α -ジメチルアミノエタノール、 β -ジエチルアミノエタノール、 β -ビペリジノエタノール、 β -ビペラジノエタノール、 β -モルホリノエタノール等をその具体例として挙げることができる。

このようにして得られた一般式(1)の化合物は有機物質例えはポリアクリロニトリル系繊維又は樹脂、改質ポリエステル繊維、アセテート、ビニロンなどに適用されるが、これらの中ではポリアクリロニトリル系繊維の増白に使用した場合特に優れた増白力をもつ。

一般式(1)に示す化合物は淡黄色ないしの黄色の結晶で水には極めて易溶であり、このものにて酸性染浴からポリアクリロニトリル系繊維材料を処理した場合、染着率が極めて高く、最高到達白度ならびに増白効果の鮮明なる点において極めて優れており、かつ諸堅牢度特に螢光増白剤に要求される重要な性質である耐光堅牢度においても著しく優れている。

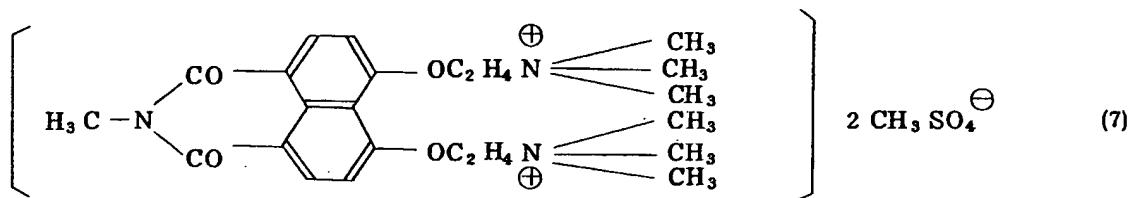
一般にポリアクリロニトリル系繊維の漂白には塩素系漂白剤が用いられ、大きな漂白効果を与えることができるが、従来使用されているポリアクリロニトリル系繊維用螢光増白剤は耐塩素性が劣るため塩素漂白と螢光増白とを同時に行なうことのできないものが多かつた。しかし本発明で使用される一般式(1)の化合物は耐塩素性が極めて優れており、塩素系漂白剤と併用して化学的漂白と同時に螢光増白することが可能であり、一段と大きな増白効果を与えることができる。

また、ポリアクリロニトリル-羊毛混紡布の場合には塩素系漂白剤による羊毛の黄変化現象のため塩素系漂白剤は使用できず、亜硫酸系還元剤又は過酸化水素等による化学的漂白が行なわれているが、一般式(1)の化合物はこれら助剤と併用した

場合もその螢光増白効果にはなんら支障なくポリアクリロニトリル一羊毛混紡布を増白できる。

又、ポリアクリロニトリルの紡糸溶媒であるジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキサイド等に対しても適度な溶解度を有しており、これらのポリアクリロニトリル紡糸溶液中に本化合物を添加し紡糸すれば純白に螢光増白されたポリアクリロニトリル糸を得ることができる。

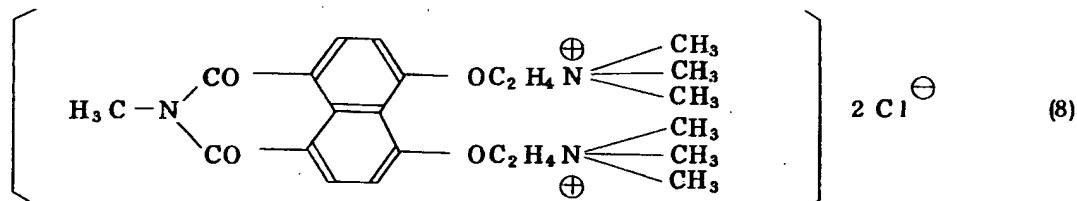
また一般式(1)の化合物はポリアクリロニトリル※10 次の構造式



で表わされる化合物 0.5 部を水 3000 部に溶解 硫酸ソーダ水溶液にて 70℃ で 20 分間脱塩素処理し、これにネオシロックス（亜塩素酸ナトリウム）理後、水洗乾燥すれば耐光堅牢度の高い増白布を 5 部、ペル（二酸化塩素抑制剤）2.5 部および酢 20 得る。

酸 5 部を添加し、ポンネル W 布 100 部を 70℃ 実施例 2

にてくり入れ 20 分間で 100℃ に加熱し、この 次の構造式
温度で 1 時間処理した後 70℃ に徐冷し、酸性亜



で表わされる化合物 0.5 部を水 3000 部に溶解し、これにネオシロックス 10 部、ペル 5 部および酢酸 5 部を添加し、カシミロン F（旭化成株製アクリル繊維）布 100 部を 70℃ にてくり入れ 20 分間で 100℃ に加熱し、この温度で 1 時間処理した後、70℃ に徐冷し、酸性亜硫酸ソーダ水溶液にて 70℃ で 20 分間脱塩素処理後水溶液にて水洗、乾燥すれば極めて堅牢度の高い増白布を得る。

*を含む合成樹脂の螢光増白に使用しても顕著な増白効果が得られる。

本発明に使用される一般式(1)の化合物の使用量は得ようとする白度、増白される物質に応じて広範囲にわたつて変えることができるが、実際には 0.1 ~ 1.0 % の範囲で顕著な増白効果を示す。

次に本発明方法を実施例によつて具体的に説明する。実施例中、部とあるは重量部を表わす。

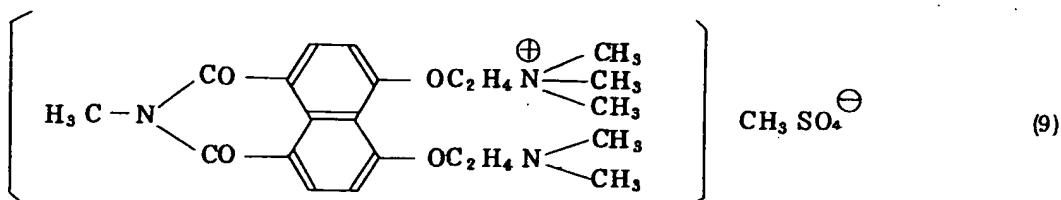
実施例 1

実施例 2

実施例 3

実施例 3

水 3000 部にネオシロックス 10 部、ペル 5 部、蟻酸 5 部を加え溶解し、エクスラン L（日本エクスラン工業会社製アクリル繊維）布 100 部をくり入れ、80~85℃ で 1 時間漂白処理を行ない酸性亜硫酸ソーダにて脱塩素処理を行なつて化学的に漂白された布を得る。この布を別に水 3000 部中に次の構造式



で表わされる化合物0.5部、酢酸5部を含む染浴 ★実施例 4~7

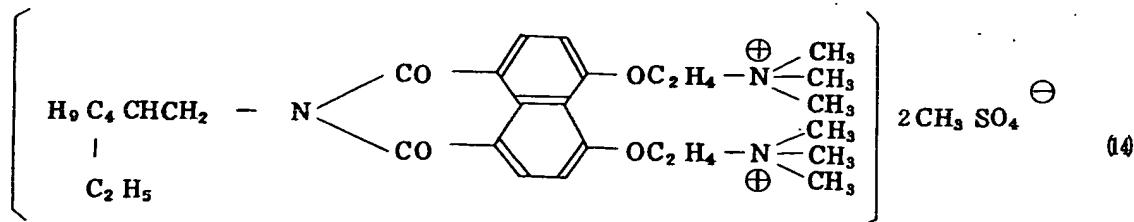
IC 70℃にてくり入れ、20分間で100℃IC加熱し、この温度で1時間処理した後、70℃に徐冷し、水洗乾燥すれば極めて堅牢度の高い増白布 10 同様な結果が得られる。

★

実施例	番号	構造式
4	1 0	$\left[\text{H}_3\text{C}-\text{N} \begin{cases} \text{CO} \\ \text{CO} \end{cases} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{N}^{\oplus} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases} \right] 2\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^{\ominus}$
5	1 1	$\left[\text{n-H}_7\text{C}_3-\text{N} \begin{cases} \text{CO} \\ \text{CO} \end{cases} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{N}^{\oplus} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases} \right] 2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^{\ominus}$
6	1 2	$\left[\text{n-H}_7\text{C}_3-\text{N} \begin{cases} \text{CO} \\ \text{CO} \end{cases} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{N}^{\oplus} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases} \right] 2\text{I}^{\ominus}$
7	1 3	$\left[\text{H}_3\text{C}-\text{N} \begin{cases} \text{CO} \\ \text{CO} \end{cases} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{N}^{\oplus} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases} \right] 2\text{CH}_3\text{SO}_4^{\ominus}$

実施例 8

次の構造式



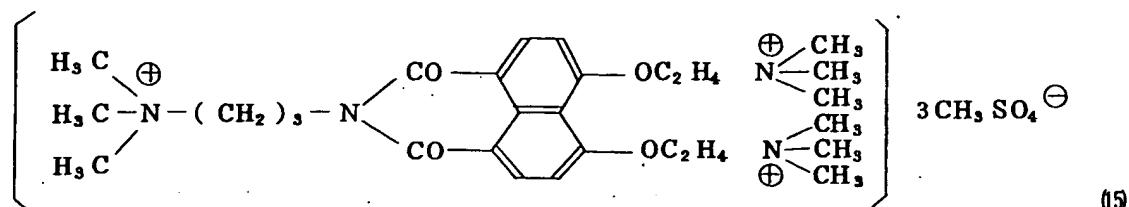
9

10

で表わされる化合物 0.5 部を水 3000 部に溶解
し、ロンガリット C (シバ社製ナトリウムスルホ
キシレートホルムアルデヒド) 5 部および酢酸 5
部を添加し、ポリアクリロニトリル-羊毛 (50 :
50) 混紡布 100 部を 60°C にてくり入れ、5 ムアミド 100 部に 90°C にて溶解し、次の構造
20 分間で 90°C に加熱し、この温度で 40 分間 * 式

* 处理した後、70°C に徐冷し、水洗乾燥すれば鮮明な増白布を得る。

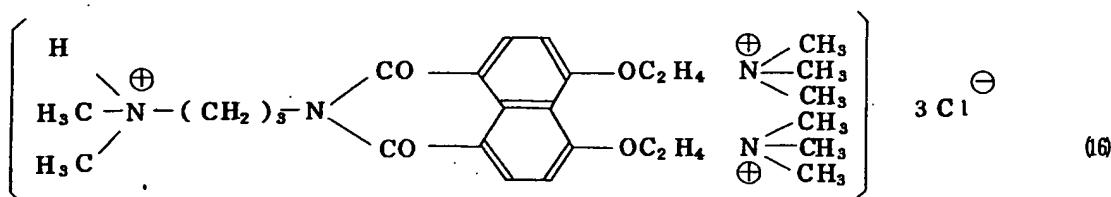
実施例 9



(15)

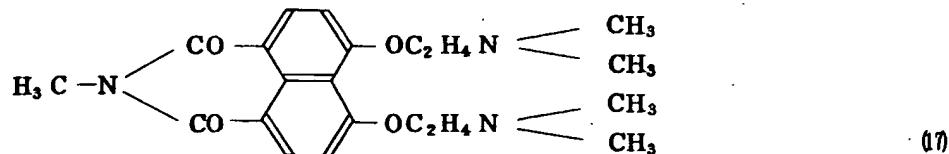
で表わされる化合物 0.1 部を加え、紡糸原液を調整し、紡糸口を通して水 100 部中に押し出し、15 たポリアクリロニトリル糸を得る。
20 ~ 30°C にて凝固させる。 実施例 10

ついで凝固糸を 80°C にて 5 倍に延伸し、洗净、* 次の構造式



(16)

で表わされる化合物 0.5 部を水 3000 部に溶解 25★ 4・5-ジクロルナフタル酸無水物とメチルアシ、酢酸 5 部を加え、カチオンダイアル改質ボリエステル繊維 100 部をくり入れ、100°C にて 1 時間処理した後、酸性亜硫酸ソーダ水溶液にて 70°C で 20 分間脱塩素処理後、水洗乾燥すれば鮮明に螢光増白されたポリエステル繊維を得る。
合成例 1 40 反応後水 100 部で希釈し析出した結晶を濾別
★ し水洗乾燥して次の構造式



(17)

で表わされる N-メチル-4・5-ジ(β-ジメチルアミノ)エトキシナフタルイミド 4.8 部を得る。このものは融点 204 ~ 205°C を示す。

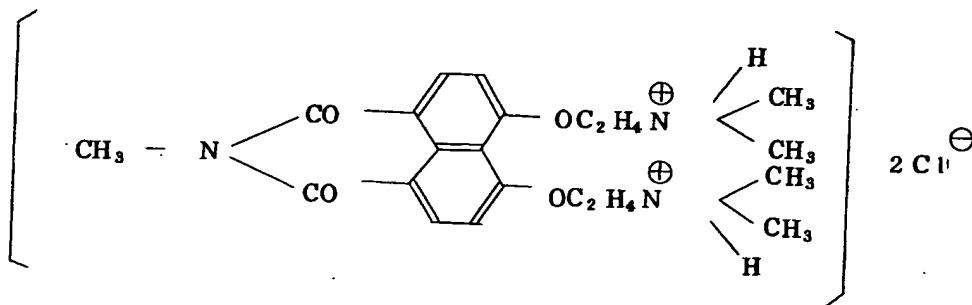
タノールで洗い乾燥して(7)式の化合物 2.7 部を得る。このものは融点 257 ~ 260°C (分解) を示す。

ついでメタノール 30 部中に(7)式の化合物 1.9 部、ジメチル硫酸 1.5 部を仕込み還硫酸下に 2 時間反応させる。冷却後、析出した結晶を濾別し、メタノールで洗い乾燥して(7)式の化合物 1 部をエタノール 10 部中に仕込み、濃塩酸 1 部を加え、30 分間攪拌する。

11

沈殿物を濾別し、エタノールで洗い乾燥して

次式



の化合物0.9部を得る。

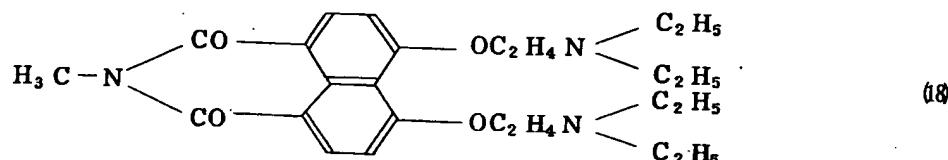
このものは融点256.5℃(分解)を示す。

合成例 3

キンレン200部中に(11式の化合物2部、ジメチル硫酸0.7部を仕込み、還流下に6時間反応させる。反応終了後70℃にて濾過して結晶を濾集15希釈し、トルエンで洗い乾燥して(9式の化合物2.6部を得る。このものは融点235~237℃を示す。※

10%合成例 4

ジエチルアミノエタノール2.5部に金属ナトリウム0.9部を溶解し、次いでN-メチル-4·5-ジクロルナフタルイミド2.8部を仕込み95℃にて2時間反応させる。反応終了後水200部で構造式



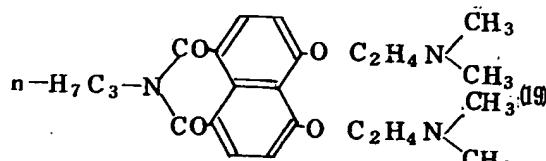
で表わされるN-メチル-4·5-ジ(β-ジエチルアミノ)エトキシナフタルイミド2.8部を得る。このものは融点131~132.5℃を示す。エタノールから再結晶すれば融点136~136.5℃を示す淡黄色針状結晶が得られる。30

次いでトルエン50部中に(8式の化合物2.5部、ジエチル硫酸4部を仕込み環流下に12時間反応させる。反応終了後析出した結晶を濾別し、トルエンで洗い乾燥して(10式の化合物3.5部を得る。このものは融点223~225℃(分解)を示す。35

合成例 5

4.5-ジクロルナフタル酸無水物とn-ブロピルアミンより製したN-n-ブロピル-4.5-ジクロルナフタルイミド2.7部をジメチルアミノエタノール10部に金属ナトリウム0.5部を溶解し40液に仕込み、95℃にて2時間反応させる。

反応終了後水100部で希釈し、析出した結晶を濾別し水洗乾燥して次の構造式



で表わされるN-n-ブロピル-4.5-ジ(β-ジメチルアミノ)エトキシナフタルイミド1.6部を得る。このものは融点184~186℃を示す。トルエンから再結晶すれば融点189~190.5℃を示す淡黄色針状結晶が得られる。

次いでエタノール10部中に(19式の化合物1部、P-トルエンスルホン酸メチルエステル1部を仕込み還流下に3時間反応させる。反応終了後析出した結晶を濾別しエタノールで洗い乾燥して(11式の化合物1.2部を得る。このものは融点218~225℃を示す吸湿性の大きな淡黄色針状結晶である。

合成例 6

メタノール15部中に(19式の化合物1部、沃化

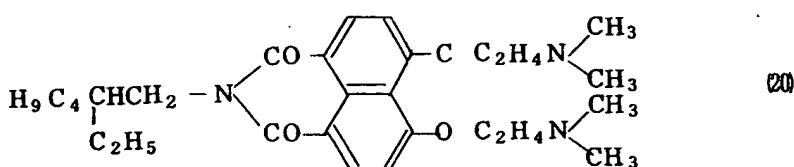
13

メチル1.5部を仕込み、還流下に3時間反応させ
る。反応終了後結晶を濾別しアセトンで洗い乾燥
して(12式の化合物0.8部を得る。このものは融点
263~265℃(分解)を示す。

合成例 7

4.5-ジクロルナフタル酸無水物と2-エチル☆
☆ヘキシルアミンより製したN-(2'-エチル)ヘキシル-4.5-ジクロルナフタルイミド3.8部を

ジメチルアミノエタノール10部に金属ナトリウム0.5部を溶解した液に仕込み95℃にて2時間
反応させる。反応終了後水100部で希釈し、析出した結晶を濾別し、水洗乾燥して次の構造式



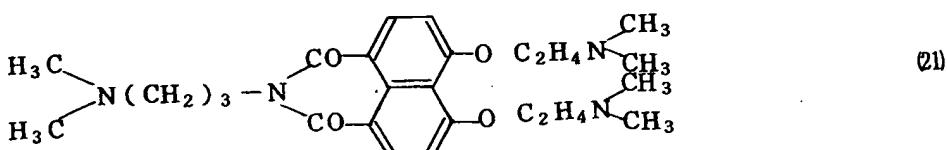
で表わされるN-(2'-エチル)ヘキシル-4.5-ジメチルアミノエトキシナフタルイミド4.7部を得る。このものは融点136~140℃を示す。

メタノールより再結晶すれば融点144~144.5℃を示す淡黄色針状結晶が得られる。

次いでメタノール20部中に(10式の化合物2部、ジメチル硫酸1.1部を仕込み還流下に2時間反応させる反応終了後、メタノールを蒸留去し、生じた油状物質にアセトン30部を加え結晶を析出せしめ、濾別してアセトンで洗い乾燥して(14式の化合物3.1部を得る。このものは融点233~244℃を示す。メタノール、エタノール混合溶媒から次の構造式

合成例 8

4.5-ジクロルナフタル酸無水物とアジメチルアミノプロピルアミンより製したN-(アジメチルアミノ)プロピル-4.5-ジクロルナフタルイミド5部をジメチルアミノエタノール10部に金属ナトリウム0.6部を溶解した液に仕込み95℃にて2時間反応させる。反応終了後水100部で希釈し、ベンゼン100部にて2回抽出し、抽出したベンゼン液を無水芒硝にて乾燥し、濃縮し、析出した結晶を濾別しリグロインで洗い乾燥して



で表わされるN-(アジメチルアミノ)プロピル-4.5-ジメチルアミノエトキシナフタルイミド4.2部を得る。トルエンから再結晶すれば融点168~170℃を示す淡黄色針状結晶が得られる。

次いでメタノール10部中に(21式の化合物1部、ジメチル硫酸0.9部を仕込み還流下に2時間反応させる。反応終了後、メタノールを蒸留去しアセトンを加え結晶を析出せしめ濾別してアセトン

で洗い乾燥して(15式の化合物1.7部を得る。

メタノール、エタノール混合溶媒から再結晶すれば融点279.5~281.5℃(分解)を示す淡黄色針状結晶が得られる。

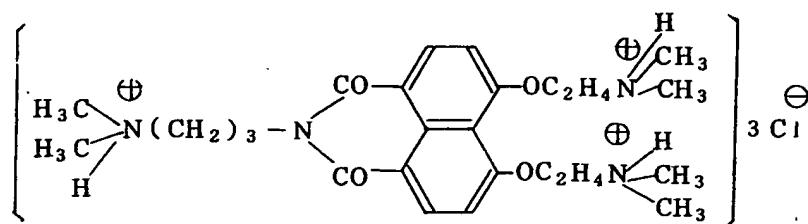
合成例 9

(21式の化合物1部をベンゼン10部に溶解し乾燥塩化水素ガスを飽和させ3時間放置する。析出した結晶を濾別し、ベンゼンで洗い、乾燥して

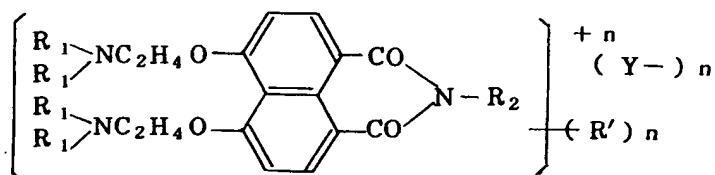
15

16

次式



の化合物1.2部を得る。このものは融点260℃ *特許請求の範囲
(分解)を示す吸湿性の大きな淡黄色結晶である。※ 1 一般式



(式中R₁はC₁～C₄の低級アルキル基を表わし、2つのR₁は互に連絡してアミノ基窒素と共に環を形成していることもある。

R₂はアルキル基置換アルキル基、シクロアルキ 25 チオン型螢光増白剤を使用することを特徴とする有機材料の螢光増白法。

R'は3級アミノ基と結合している水素又は4級化剤の残基を表わし、Yはアニオンを示す。

nは1, 2又は3である)で表わされる新規カ